

BEST AVAILABLE COPY

PRV

PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET
Patentavdelningen

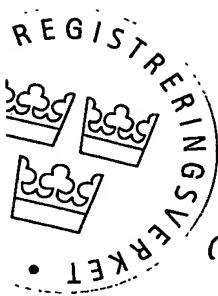
PCT / SE 2004 / 001497

RECD 03 NOV 2004	WIPO	PCT
------------------	------	-----

Intyg
Certificate

Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.

This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.



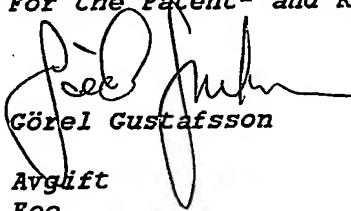
(71) Sökande Hans David Ulmert, Lund SE
Applicant (s)

(21) Patentansökningsnummer 0400450-3
Patent application number

(86) Ingivningsdatum 2004-02-26
Date of filing

Stockholm, 2004-10-21

För Patent- och registreringsverket
For the Patent- and Registration Office


Görel Gustafsson
Avgift
Fee

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

HANS DAVID ULLMERT

METOD FÖR BEHANDLING AV SLAM

5 **Uppfinningens område**

Uppfinningen hänför sig till behandling av slam från vattenverk. Mer specifikt hänför sig uppfinningen till en metod samt en anläggning för behandling av slam, vilket innehåller utfälld aluminium- och/eller järnhydroxid, varvid 10 slammet först tillsätts syra och därefter utsätts för åtminstone en membranfiltreringsprocess.

15 **Tidigare teknik**

När renvatten skall framställas från ytvatten måste i de flesta fall suspenderade ämnen och organiskt material 20 avskiljas. Sådant organiskt material är vanligen brunfärgade substanser, s.k. humusämnena. Dessa ämnen bildas vid ofullständig nedbrytning av döda växter och förekommer naturligt i varierande mängd i sjöar och vattendrag.

En avskiljning av suspenderade ämnen minskar vattnets 25 turbiditet och en avskiljning av humus reducerar vattnets missfärgning.

För att kunna åstadkomma denna avskiljning är det vanligt att man tillsätter oorganiska fällningskemikalier, såsom trevärda metallsalter av järn och aluminium. Metalljonerna bildar härvid, under långsam omrörning, hydroxidflockar, som innesluter och adsorberar det suspenderade materialet och de i vattnet lösta organiska ämnena.

Efter avslutad flockning avskiljes de bildade flockarna på olika sätt, såsom genom flotation/sandfiltrering, 30 sedimentation/sandfiltrering eller enbart sandfiltrering. De avskilda flockarna pumpas som tunnslam ut från anläggningen, direkt tillbaka till recipienten eller till en slamlagun. Alternativt avvattnas slammet, t.ex. i en centrifug, för att därefter deponeras. I varmare länder kan 35 slammet läggas på torkbäddar, för att därefter deponeras.

En annan alternativ metod att ta hand om tunnslammet är att tillföra en syra, företrädesvis svavelsyra. Vid tillförsel av en tillräcklig mängd syra går den under flockuleringsprocessen tidigare bildade metallhydroxiden i lösning, så att fria metalljoner bildas, huvudsakligen Fe^{3+} och Al^{3+} . Då metallhydroxiden har lösts upp erhålls således en slamblandning med lågt pH, vilken innehåller suspen-
5 derade ämnen, organiska ämnen och oorganiska joner. Denna slamblandning kan sedan filtreras i en membranfilterings-
process, så att ett koncentrat samt ett permeat erhålls.
10 Som ett resultat härväg innehåller permeatet huvudsakligen de oorganiska fällningskemi-
kalierna i lösning.

I detta sammanhang avser termen "membranfiltrerings-
process" en separationsprocess där den drivande kraften ut-
15 görs av en skillnad i kemisk potential över membranet. Den drivande kraften – den kemiska potentialskillnaden – kan uppnås på olika sätt i olika membranprocesser; den kan vara ett pålagt tryck, en koncentrations- eller temperaturskillnad, eller en elektrisk potentialskillnad. Separationsme-
20 nismen baseras på en lösningsteori, i vilken de lösta ämne-
nas löslighet och diffusivitet i membranet är avgörande.

Olika typer av membran används i de olika membranpro-
cesserna. I många processer används membran med stora porer
(t.ex. mikrofiltrering), medan membranen i andra processer
25 har små porer (t.ex. omvänt osmos). Vissa processer grundar sig på att membranen är elektriskt laddade (t.ex. nanofilt-
tering), medan membranens eventuella laddning inte påverkar den huvudsakliga separationsmekanismen i andra processer
(t.ex. mikrofiltrering). Slamblandningen leds således till
30 en första membranfiltreringsanordning, vilken kan vara en ultrafiltreringsanordning eller en mikrofiltreringsanord-
ning.

Vid ultrafiltrering (UF) avgör framförallt storleken
på partiklarna vad som skall avskiljas och vad som ska pas-
35 sera igenom membranet. Silmekanismen dominrar alltså, men

diffusion och interaktioner mellan membran och de lösta ämnena är också av betydelse. Avskiljning med mikrofiltrering (MF) är fullständigt baserad på en silmekanism, och storleken på porerna är den helt avgörande faktorn för vad som 5 kommer att passera igenom membranet.

Slamblandningen pumpas således genom en MF-anordning eller en UF-anordning. MF-anordningen avskiljer i huvudsak suspenderade ämnen och kolloider, men inte lösta organiska ämnen, medan UF-anordningen även avskiljer större organiska 10 molekyler.

Filtreringen, med hjälp av en MF/UF-membranfiltreringsanordning, resulterar således i ett koncentrat, bestående av huvudsakligen suspenderade ämnen och organiska föreningar som inte kan passera filtret, och ett permeat, bestående av huvudsakligen vatten med oorganiska joner, såsom 15 Al^{3+} och Fe^{3+} , som passerar igenom nämnda filter. På detta sätt kan upp till 90% av den i flockningsprocessen använda mängden aluminium- och järnjoner återfinnas i permeatet. Permeatet kan däremed användas som fällningsmedel i både avlopps- och vattenverk. Permeatet kommer dock även att innehålla lösta organiska ämnen med mindre molekylvikt samt sådana tungmetaller, som liksom aluminium- och järnjoner gått i lösning vid syrabehandlingen, vilket är en nackdel. Både 20 tungmetaller och organiska ämnen kommer på detta vis att ackumuleras i systemet och ständigt öka i koncentration, vilket kan leda till en försämrad kvalité på det behandlade vattnet. Eftersom renvatten räknas som livsmedel kan även 25 hälsovårdande myndigheter och allmänhet ha invändningar mot att en inte helt "ren" produkt används som fällningsmedel i vattenverk. Samma problem föreligger dock inte om det erhållna permeatet används som fällningsmedel vid behandling 30 av avloppsvatten, som inte används såsom dricksvatten.

För att öka halten av aluminium- och järnjoner i nämnda permeat kan en koncentrering utföras i en nanofiltreringsanordning (NF) eller i en omvänt osmos-anordning 35

(RO). Vid NF avskiljs föreningar enligt två separationsprocesser. Oladdade föreningar avskiljs med avseende på storlek, medan eventuell retention av joner beror på den elektriska interaktionen mellan jon och membran. Om permeatet 5 filtreras med en NF-anordning kommer således trevärda joner, d.v.s. Fe^{3+} och Al^{3+} , att kvarhållas i koncentratet, medan joner med lägre laddning till viss del passerar genom membranet och återfinns därmed i permeatet. Om den ytterligare koncentreringen utförs med hjälp av en RO-anordning 10 kvarhålls även joner med lägre laddning i koncentratet, medan permeatet är i det närmaste fritt från joner. Det erhållna koncentratet, både från en NF- eller en RO-anordning, kan återanvändas som fällningsmedel, dock med samma 15 förbehåll som vad ovan anförlts för UF/MF permeat.

15 För att de med membranprocesser återvunna järn- och/eller aluminiumjonerna skall kunna återanvändas som fällningsmedel i vattenverk, krävs ytterligare en rening med avseende på organiska ämnen och tungmetaller.

Sammanfattning av uppföringen

20 En ändamål med av uppföringen är att tillhandahålla en metod som renframställer en produkt, innehållande järn- och/eller aluminiumjoner, vilken utvunnits från vattenverk med hjälp av membranprocesser, så att den renade produkten kan användas som flockningsmedel i vattenverk och/eller avloppsverk.

Ett annat ändamål med uppföringen är att tillhandahålla en metod som reducerar behovet av fällningsmedel i vattenverk.

Ytterligare ett ändamål med uppföringen är att erhålla en produkt med hög koncentration av aluminium- och/eller järnjoner, vilket nedbringar transportkostnaden.

Ett annat ändamål av uppföringen är att använda en restprodukt för fosforreduktion i avloppsreningsverk.

För att uppfylla dessa ändamål har en metod och en anläggning erhållit de kännetecknande särdragene enligt krav 1-2.

Kortfattad beskrivning av ritningar

5 För att förklara uppfinningen mer detaljerat kommer en illustrerande utföringsform därav att beskrivas nedan, med hänvisning till bifogade ritningar, på vilka;

10 Fig. 1 är ett flödesdiagram av en utföringsform av föreliggande uppfinning med behandling av koncentrat från NF/RO-anläggning, och

Fig. 2 är ett flödesdiagram av en utföringsform av föreliggande uppfinning med behandling av permeat från MF/UF-anläggning.

Detaljerad beskrivning av föredragna utföringsformer

15 I en första utföringsform av uppfinningen leds ett NF-koncentrat A från en slambehandlingsanläggning B till en utsaltningsstank C, där kaliumsulfat D tillsätts i över- skott. Inblandning och utsaltning sker under omrörning, med hjälp av en omrörare E. Lösningen i utsaltningsstanken C kan 20 här även tryckförhöjas och pH-justeras. Den utsaltade fällningen F matas ut från botten av utsaltningsstanken C till en oxidationstank G.

Den utsaltade fällningen kan även avskiljas genom att hela lösningsmängden med fällningen matas ut från utsaltningstanken C genom ett filter, där avskiljning sker.

25 Den avskilda fällningen, eventuellt inkluderande en mindre mängd lösning, som nu är överförd till oxidations- tanken G, kommer att innehålla en försumbar mängd tungmetaller och en mindre mängd organiska föreningar, vilka dels 30 kan ligga inneslutna i kristallvattnet och dels befina sig i den mindre mängd lösning som kvarstår.

Ett starkt oxidationsmedel tillföres nu fällningen F i oxidationstanken G, och den eventuellt kvarvarande mindre mängden lösning. Oxidationsmedlet kan vara ämnen som inne- 35 håller aktivt syre, såsom ozon och väteperoxid, eller ak-

tivt klor, såsom klorgas, klorat och natriumhypoklorit. Här föredras oxiderande föreningar innehållande aktivt syre, eftersom klor tillsammans med organiska ämnen kan bilda toxiska och karcinogena, klorerade kolväten. Om aktivt syre 5 används som oxidationsmedel oxideras de organiska ämnena i huvudsak till koldioxid och vatten. Oxidationsprocessen underlättas av förhöjt tryck och/eller temperatur. Oxida- 10 tionsprocessen underlättas även av samtidig bestrålning med UV-ljus. En effektiv oxidation erhålls om tvåvärt järn an- vänds i kombination med väteperoxid (Fentons reagens), var- vid mycket reaktiva hydroxyl-radikaler ($\cdot\text{OH}$) bildas.

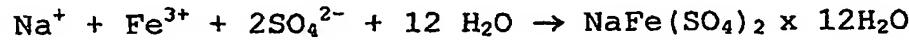
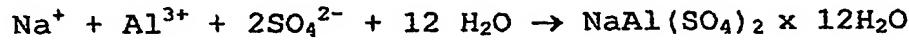
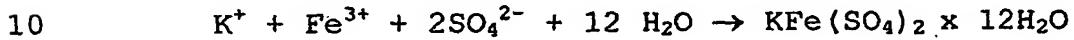
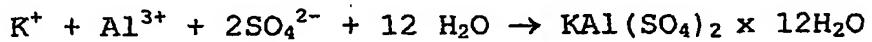
Oxidationen i oxidationstanken G utförs för att bryta ner organiska föreningar i den till oxidationstanken G in- matade fällningen F.

I en andra utföringsform leds ett RO-koncentrat från 15 en slambehandlingsanläggning till utsaltningsstank C. I detta fallet är slambehandlingsanläggning B en RO-anläggning istället för en NF-anläggning.

I en tredje utföringsform. leds ett MF- eller UF-per- 20 meat från en slambehandlingsanläggning till en utsaltnings- tank. I detta fallet är slambehandlingsanläggning B en MF- eller UF-anläggning B* istället för en NF-anläggning B, och ett permeat A*, istället för koncentratet A, leds till 25 utsaltningstanken C, i enlighet med Fig. 2. I övrigt är processen densamma som i den första utföringsformen.

Vid behandling av slam från vattenverk med hjälp av membranprocesser, kommer MF/UF-permeatet eller NF/RO-kon- 30 centratet att innehålla järn- och/eller aluminiumjoner med sulfatjoner som motjon, samt även de upplösta tungmetalljo- ner, som kan förekomma i det i vattenverket behandlade rå- vattnet och som därmed även kommer att förekomma i slammet från vattenverket. Förutom dessa tungmetaller, som oftast utgörs av tvåvärda joner, såsom Cu^{2+} , Zn^{2+} och Ni^{2+} , förekommer lösta organiska ämnen.

Om permeatet eller koncentratet tillsätts ett över-
skott av natrium- och/eller kaliumjoner, företrädesvis i
form av natrium- och/eller kaliumsulfat, kommer en utsalt-
ning och utfällning av kalium/natrium-aluminiumsulfat
5 och/eller kalium/natrium-järnsulfat att ske, enligt följan-
de reaktionsformler:



15

(Ovanstående föreningar finns även med 6 kristallvat-
ten)

20 Motsvarande utsaltnings av tvåvärda metalljoner sker
ej, vilket innebär att dessa finns kvar i lösning. Detta
innebär att det utfällda saltet i princip blir fritt från
tungmetaller, som vanligen är tvåvärda.

25 Reaktionsutbytet gynnas av en hög koncentration av
aluminium- och/eller järnjoner, varför koncentrering via en
NF- eller RO-anläggning är att föredra. Utsaltningen gynnas
även av ett förhöjt tryck, vilket ökar utbytet. Om det är
nödvändigt kan lösningen även pH-justeras med natrium- el-
ler kaliumhydroxid, dock ej så långt att en utfällning av
aluminium- och/eller järnhydroxid sker.

30 Då aluminium används som fällningsmedel kan även nat-
riumsulfid användas för utsaltning. I detta fallet kommer
en samtidig utfällning av tungmetallsulfider att ske. Me-
tallsulfiderna har en betydligt högre densitet än den
utsaltade aluminiumen, och kommer därför att ansamlas i
35 botten av reaktionskärlet. Detta medför att metallsulfider-

na därmed kan avskiljas från den ovanpåliggande aluminiumfällningen.

I en utföringsform används Fentons reagens som oxidationsmedel, varvid väteperoxid och järn(2)sulfat, under inblandning med hjälp av en omrörare I, tillföres oxidationstanken G.

Oxidationstanken G kommer efter avslutad oxidation att innehålla en lösning, vilken är koncentrerad med avseende på aluminium och/eller järn, med en försumbar mängd föroreningar. En lösning J kan matas ut från oxidationstanken G och därefter vidare användas som fällningsmedel i ett vattenverk.

En i utsaltingstanken C, efter utmatning av fällningen F, kvarvarande lösning K kommer att innehålla en viss restmängd aluminium- och/eller järnjoner, vilka ej har utsaltats och avskilts. Denna lösning kan t.ex. fortfarande användas som fällningsmedel i ett avloppsreningsverk, där lösningen med fördel används för samtidig utfällning av fosfor i reningsanläggningens biosteg, så kallad simultanfällning.

Om det tidigare avskiljandet har skett i ett UF-filtrer kommer endast mindre organiska molekyler att förekomma i lösningen, vilka molekyler lätt bryts ned i biosteget, samtidigt som de kvarvarande aluminium- och/eller järnjonerna kommer att fälla ut fosfor.

I en annan utföringsform kan den efter utsaltingen kvarvarande lösningen K i reaktionstanken C behandlas i en NF-anordning L, dit den matas eventuellt via samma ledning som matade fällningen F till oxidationstanken G. Efter behandling i NF-anordningen L kommer ett erhållet koncentrat M att innehålla aluminium- och/eller järnjoner, medan de envärda jonerna, såsom kalium och natrium, kommer att passera genom membranet och därmed återfinnas i ett permeat N. Eftersom de envärda jonerna inte kommer att påverka det os-

motiska trycket i koncentratet, möjliggörs en ökning av aluminium- och/eller järnjonkoncentrationen i koncentratet.

Det på detta vis erhållna koncentratet M, innehållande aluminium- och/eller järnjoner, kan antingen utsaltas på 5 nytt i utsaltningsstank C, eller användas för utfällning i ett avloppsreningsverk, enligt vad som ovan anförlts.

I ytterligare en utföringsform kan slambehandlingsanläggningens NF-anordning L med fördel dimensioneras så att den separat kan utnyttjas för behandling av den kvarvarande 10 lösningen i utsaltningsstank C, om utsaltning och oxidation utföres i en anläggning i anslutning till slambehandlingsanläggningen B. Denna utföringsform innebär att den totala investeringenkostnaden minskar.

I ytterligare en utföringsform tillsättes en sulfidförening före eller efter det att slammet surgjorts, d.v.s. 15 innan det surgjorda slammet genomgår en första membranfiltreringsprocess. Denna metod kan dock endast användas om ett aluminiumsalt har använts som flockningsmedel, eftersom aluminium, till skillnad från järn, ej utfälls som metallsulfid. Som sulfidkälla kan natriumsulfid eller polysulfider 20 användas. Vid tillförsel av sulfidjoner kommer de att, tillsammans med de i slammet förekommande tungmetalljona- na, bilda mycket svårslösliga metallsulfider. Metallsulfiderna är så stabila att de i mycket liten grad kommer att 25 gå i lösning i den sura miljö som det surgjorda slammet utgör. Metallsulfiderna, som utfällts på detta sätt, kommer att hållas kvar i MF- eller UF-koncentratet, varvid ett nära nog tungmetallfritt permeat erhålls.

MF- eller UF-permeatet eller NF- eller RO-koncentratet, vilket fortfarande innehåller organiska ämnen, kan, 30 oavsett om det behandlas med sulfid eller ej, oxideras på det ovan beskrivna sättet för den utsaltade fällningen.

Därmed erhålls ett MF- eller UF-permeat eller NF- eller 35 RO-koncentrat, som kan återföras direkt till det vattenverk från vilket slammet genererades.

PPPL 1004-02-2001

PATENTKRAV

1. Metod för behandling av slam från vattenverk,
vilken innefattar åtminstone en membranfiltreringsprocess,
varvid ett permeat alternativt ett koncentrat erhålls,

5 kännetecknad av
att permeatet och/eller koncentratet därefter genom-
går oxidation.

10 2. Anläggning för behandling av slam från vatten-
verk, som behandlats i en slambehandlingsanläggning, varvid
ett permeat alternativt ett koncentrat erhålls,

15 kännetecknad av
en oxidationstank, till vilken åtminstone ett av per-
meatet eller koncentratet leds till en oxidationstank.

15

PPPL 1004-02-2001

SAMMANDRAG

Metod och anläggning för behandling av slam, varvid
slammet utsätts för åtminstone en membranfiltreringspro-
cess, varvid ett MF/UF-permeat alternativt ett NF/RO-kon-
centrat erhålls. Därefter oxideras permeatet och/eller kon-
centratet.

Offentliggörs med Fig. 1.

P
D
A
T
O
B
B

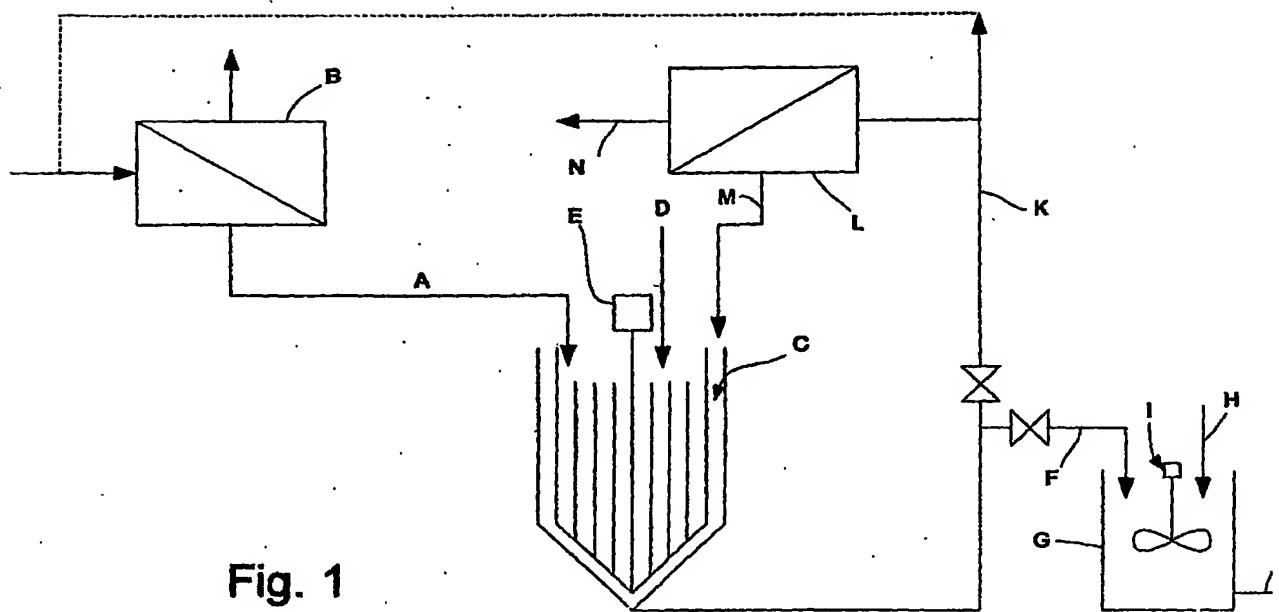


Fig. 1

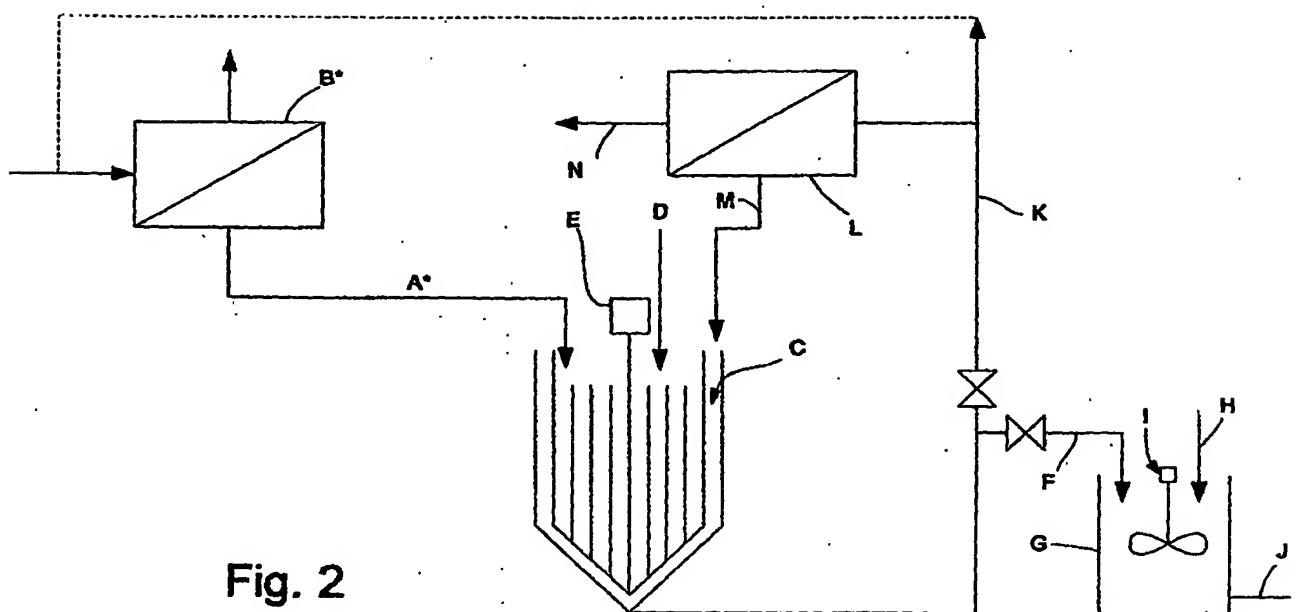


Fig. 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADING TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.